



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 01 APR 2003	
WIPO	PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405188.0

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02405188.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 12.03.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

UV-Absorber-Zusammensetzungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

A61K7/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

UV-Absorber-Zusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft UV-Absorberzusammensetzungen, die Verwendung dieser Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen.

Es ist bekannt, dass bestimmte organische UV-Filter, wie z.B. schwerlösliche Triazinverbindungen ausgeprägte UV-Filtereigenschaften aufweisen. Allerdings ist die Löslichkeit dieser organischen UV-Filter in für kosmetische Formulierungen geeigneten Lösungsmitteln oft ungenügend.

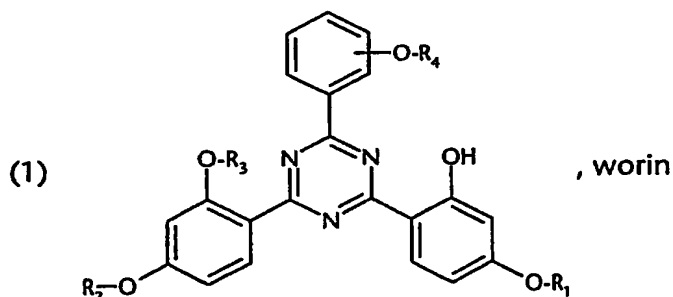
Es besteht ein starkes Interesse an organischen Lichtschutzfiltern, die sich leicht in kosmetischen Formulierungen einarbeiten lassen, d.h. eine gute Öllöslichkeit aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, organische UV-Filter bzw. UV-Filtergemische zu finden, die eine gute Löslichkeit in für kosmetische Formulierungen geeigneten Lösungsmitteln aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass UV-Absorber-Zusammensetzungen, enthaltend ausgewählte Triazinverbindungen, diese Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine UV-Absorber-Zusammensetzung, enthaltend

(a) 1 bis 99 Gew.-% der Hydroxyphenyltriazinverbindung der Formel



$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{10}$ -Allyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;  
 $R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und

(b) 99 bis 1 Gew.-% eines weiteren UV-Absorbers, ausgewählt aus der Gruppe der (b<sub>1</sub>) Hydroxyphenyltriazine, die sich von der Komponente (a) unterscheiden, (b<sub>2</sub>) Benztriazole, (b<sub>3</sub>) Dibenzoylmethanderivate und (b<sub>4</sub>) Campherderivate.

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, oder iso-Dodecenyl.

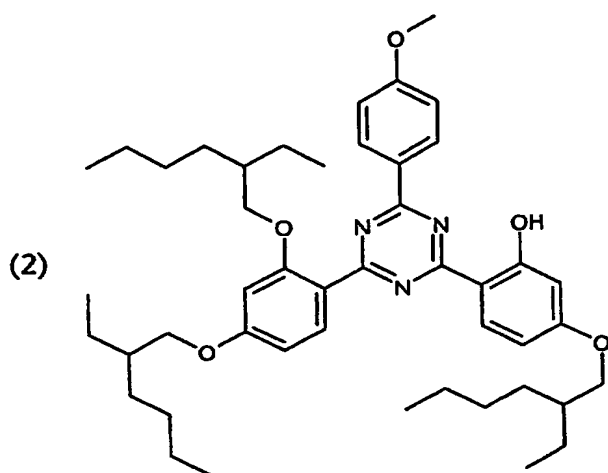
Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet z.B. Phenylbutyl, Phenylpropyl, Phenylethyl oder vorzugsweise Benzyl.

Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung  
5 bis 95 % der Komponente (a) und  
95 bis 5 % der Komponente (b).

In Formel (1) bedeuten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl.

Vorzugsweise haben R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die gleiche Bedeutung.

Ganz besonders bevorzugt wird eine UV-Absorber-Zusammensetzung verwendet, worin die Komponente (a) der Formel



entspricht.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin

$R_1$  und  $R_2$   $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl;

$R_3$   $C_2$ - $C_{12}$  Alkenyl, insbesondere Allyl; und

$R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin

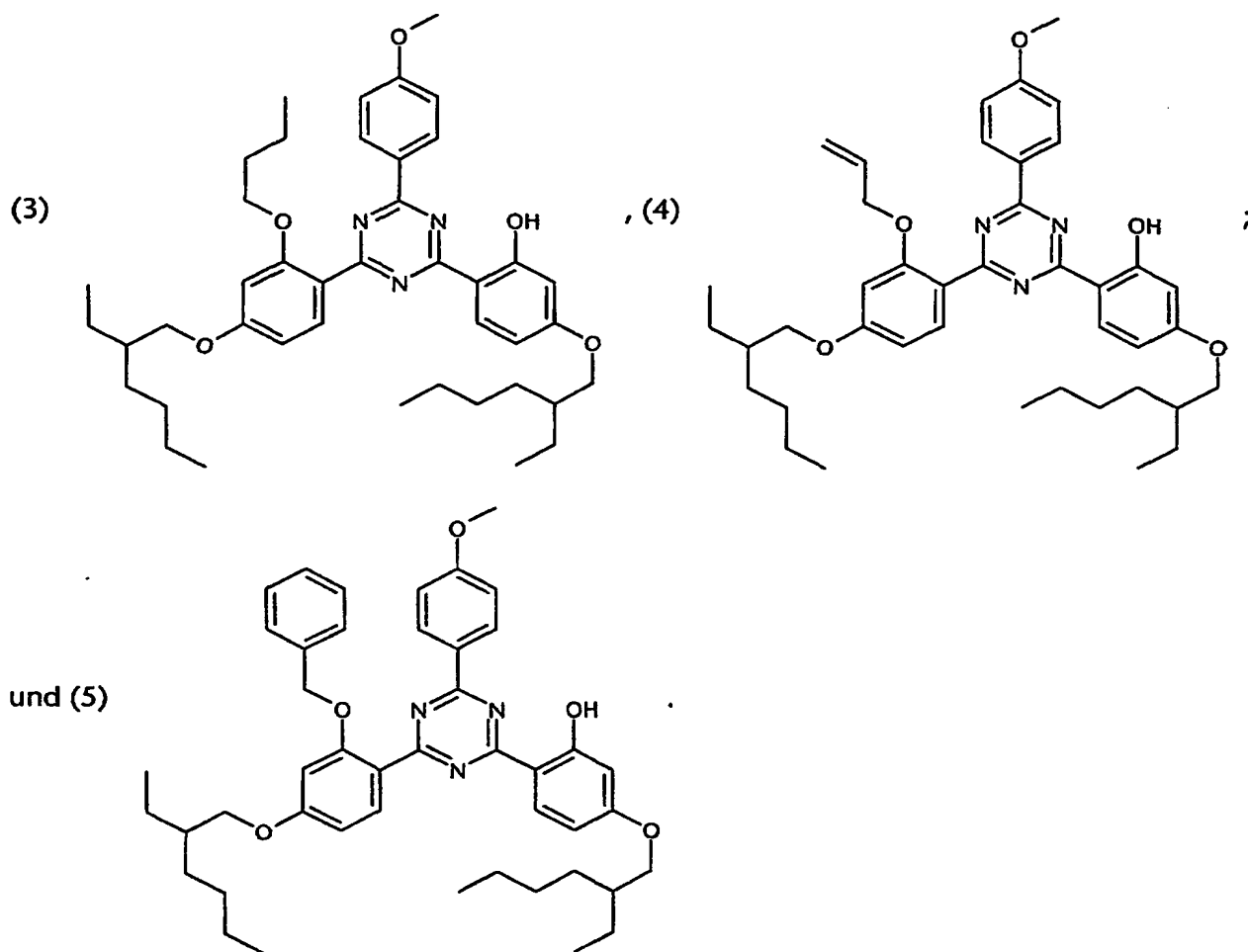
$R_1$  und  $R_2$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl;

$R_3$  Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; insbesondere Benzyl; und

$R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

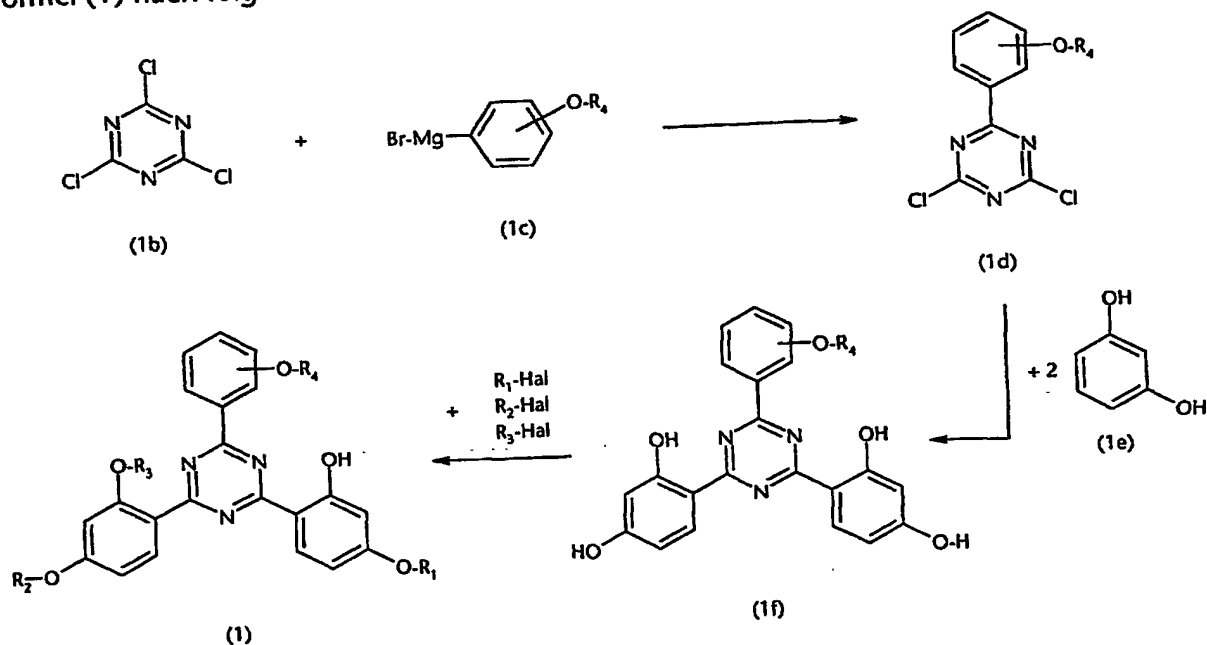
bedeuten.

Beispielhafte, erfindungsgemäss verwendete Verbindungen entsprechen den Formeln



Die Herstellung der Verbindungen der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Phenylmagnesiumbromidverbindung der Formel (1c) in einer Grignardreaktion mit Cyanurchlorid (Formel (1b)) zur Dichlortriazinverbindung der Formel (1d), Einführung der Resorcingruppen durch Friedel-Crafts-Acylierung von Resorcin (Formel (1e)) in Gegenwart einer Lewis-Säure, insbesondere Aluminiumchlorid, und Veretherung der freien, p- bzw. o-ständigen Hydroxylgruppen, je nach Bedeutung der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$ , der Verbindung der Formel (1f) durch Alkylierung zur Verbindung der

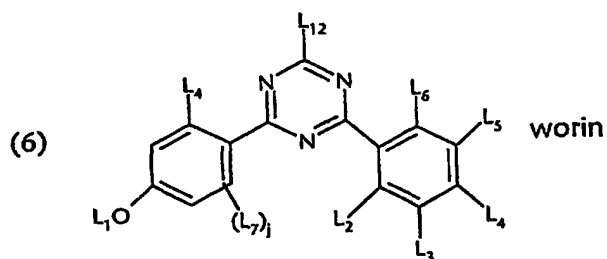
Formel (1) nach folgendem Schema:



Ausführliche Angaben dazu können den Herstellungsbeispielen entnommen werden.

Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich als UV-Absorber, insbesondere als Lichtschutzmittel für die menschliche Haut und Haare.

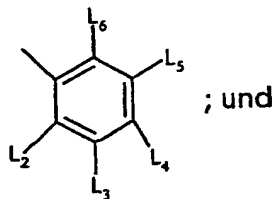
Die Komponente (b) der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthält vorzugsweise den UV-Absorber der Formel



- $\text{L}_1$   $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl oder  $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl;  
 $\text{L}_2$  und  $\text{L}_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, Halomethyl;  
 $\text{L}_3$ ,  $\text{L}_5$  und  $\text{L}_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy,  $\text{OL}_1$ , Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, Halomethyl;  
 $\text{L}_4$  Wasserstoff, Hydroxy,  $\text{-OL}_1$ , Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, Phenyl, oder Halomethyl;

$L_{12}$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $OL_1$  oder, vorzugsweise, eine Gruppe

der Formel (6a)



j 0, 1, 2 or 3,  
bedeuten.

$C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

$C_5$ - $C_5$ -Cycloalkyl bedeutet Cyclopentyl, Cycloheptyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

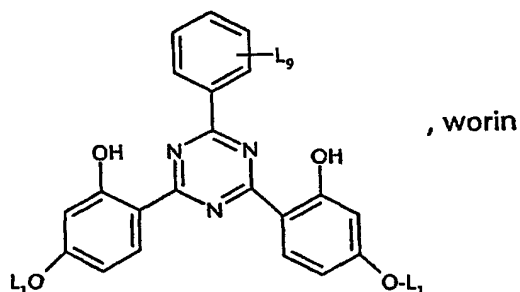
Halogen bedeutet Fluor, Brom, Iod oder vorzugsweise Chlor.

Ganz besonders sind erfindungsgemäss Verbindungen der Formel (6) bevorzugt, worin

$L_1$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl; oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;  
 $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_5$ , und  $L_7$  Wasserstoff bedeuten; und  
 $L_4$  und  $L_6$  die in Formel (6) angegebene Bedeutung haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxyphenyltriazinverbindungen der Formel

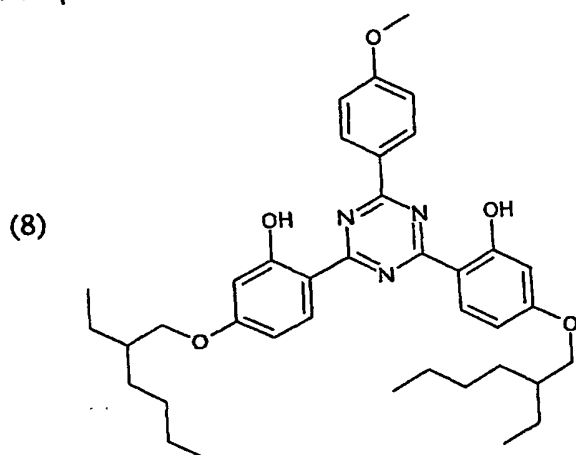
(7)



$L_1$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl; und  
 $L_9$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy;  
bedeuten.

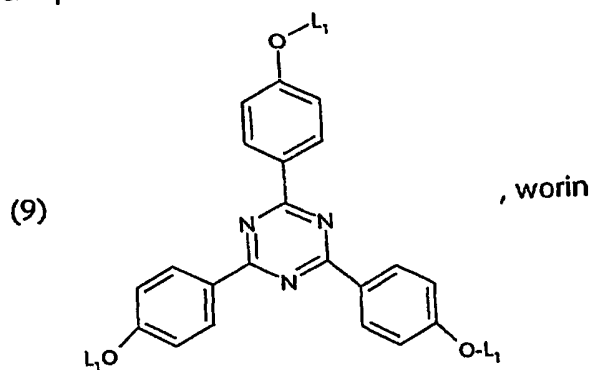


Ganz besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung als Komponente (b<sub>1</sub>) die Hydroxyphenyltriazinverbindungen der Formel



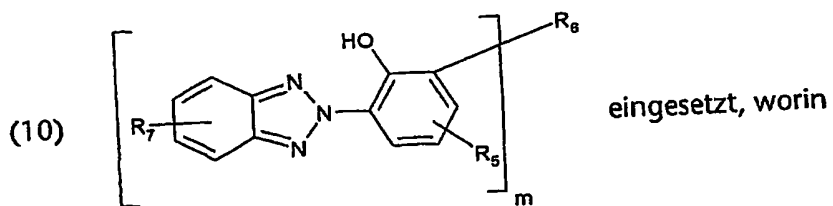
verwendet.

Weitere bevorzugt verwendete Hydroxyphenyltriazinverbindungen der Komponente (b) entsprechen der Formel

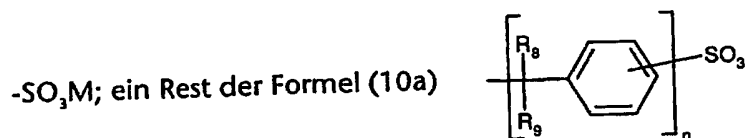


$L_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; und insbesondere Methyl bedeutet.

Als Komponente (b<sub>2</sub>) werden vorzugsweise auch Benztriazolverbindungen der Formel



$R_5$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl;  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy;  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-carbonyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl; Aralkyl;



$R_7$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy; Halogen, vorzugsweise Cl; oder Hydroxy;

$R_8$  und  $R_9$  unabhängig voneinander Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

$m$  1 oder 2;

$n$  0 oder 1;

wenn  $m = 1$  bedeutet, ist

$R_6$  Wasserstoff; nicht substituiertes oder phenyl-substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl;  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl;

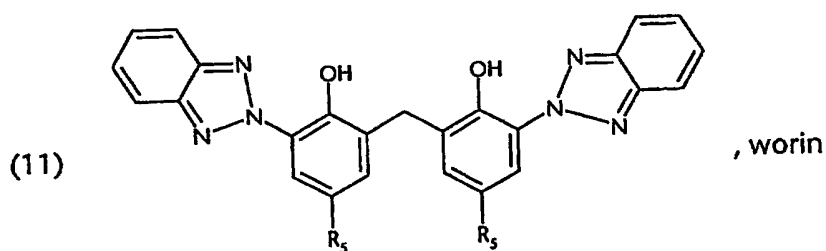
wenn  $m = 2$  bedeutet, ist

$R_6$  die direkte Bindung;  $-(\text{CH}_2)_p$ -; und

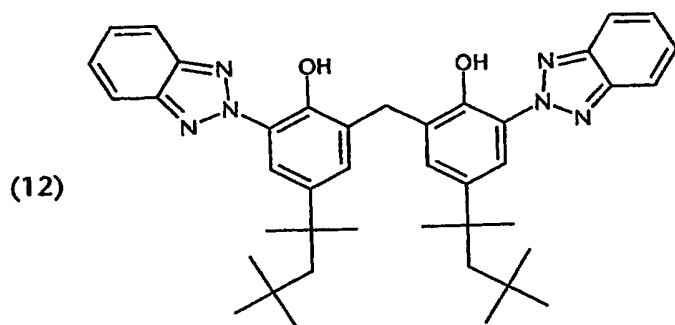
$p$  1 bis 3;

bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen der Komponente (b)  
entsprechen der Formel



$R_5$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl bedeutet, und ganz besonders die Verbindung der Formel



Weiterhin wird als Komponente (b<sub>3</sub>) vorzugsweise 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, Butylmethoxydibenzoylmethan oder als Komponente(b<sub>4</sub>) ein Campherderivat eingesetzt.

Die erfindungsgemässe UV-Absorberzusammensetzung lässt sich auf Grund ihrer Lipophilität alleine oder zusammen mit anderen löslichen organischen UV-Absorbern nach bekannten Methoden gut in öl- und fetthaltige kosmetische Formulierungen, wie z.B. Öle, O/W- oder W/O-Emulsionen, Fettstifte oder Gele einarbeiten.

Überraschend erhält man Formulierungen mit gleicher oder verbesserter Schutzwirkung bei Verwendung von weniger oder gar keinen löslichen UV-Absorbern.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare von Menschen und Tieren vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten. Diese Verbindungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein kosmetisches Präparat, enthaltend eine UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bzw. mindestens eine Verbindung der Formel (1), sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Das kosmetische Präparat kann neben dem erfindungsgemässen UV-Absorber auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoesäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfonsäurederivat;
4. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuran-2-yl)-2-cyanoacrylat;
5. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;

6. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
7. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzylidenmalonatderivate;
8. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;
9. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
10. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;
11. Menthyl-o-aminobenzoat;
12.  $\text{TiO}_2$  (unterschiedlich umhüllt), ZnO und Mica.

Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc. , New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind hierbei die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Lichtschutzmittel:

<u>Tabelle 1</u>		
<u>INCI</u>	<u>Chemische Bezeichnung</u>	<u>CAS No.</u>
BENZOPHENONE-10	(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)methanone	1641-17-4
BENZOPHENONE-1	2,4-dihydroxybenzophenone	131-56-6
BENZOPHENONE-2	2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone	131-55-5
BENZOPHENONE-3	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone;	131-57-7
BENZOPHENONE-4	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid	4065-45-6
BENZOPHENONE-6	2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone	131-54-4
BENZOPHENONE-8	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	131-53-3

<u>Tabelle 1</u>		
<u>INCI</u>	<u>Chemische Bezeichnung</u>	<u>CAS No.</u>
BUTYL METHOXYDIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione	70356-09-1
CINOXATE	2-Ethoxyethyl-p-methoxycinnamate	104-28-9
DEA-METHOXYCINNAMATE	Diethanolamine salt of p-methoxy hydro cinnamate	56265-46-4
DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE	2-propenoic acid, 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-, methyl ester	32580-71-5
DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE	Dipropylene glycol salicylate	7491-14-7
ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA	Ethyl 4-bis(2-hydroxypropyl)-aminobenzoate	58882-17-0
ETHYL DIISOPROPYL-CINNAMATE	Ethyl 3- [2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-acrylate	32580-72-6
ETHYL METHOXYCINNAMATE	Ethyl p-methoxycinnamate	1929-30-2
GLYCERYL OCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE		
GLYCERYL PABA	Glyceryl 1- (4-aminobenzoate)	136-44-7
HOMOSALATE	3,3,5-Trimethyl cyclohexyl-2-hydroxy benzoate	118-56-9
ISOAMYL p-METHOXY-CINNAMATE	Isopentyl p-methoxycinnamate	71617-10-2
ISOPROPYL DIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione	63250-25-9
ISOPROPYL METHOXY-CINNAMATE	Isopropyl p-methoxycinnamate	5466-76-2
LAWSONE	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	83-72-7
MENTHYL ANTHRANILATE	Menthyl-o-aminobenzoate	134-09-8
MENTHYL SALICYLATE	Menthyl salicylate	89-46-3
OCTOCRYLENE	2-Ethylhexyl 2-cyano,3,3-diphenylacrylate	6197-30-4
ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA	2- ethylhexyl 4- (dimethylamino)benzoate	21245-02-3
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	2- ethylhexyl 4- methoxycinnamate	5466-77-3

Tabelle 1

INCI	Chemische Bezeichnung	CAS No.
ETHYLHEXYL SALICYLATE	2- ethylhexyl salicylate	118-60-5
ETHYLHEXYL TRIAZONE	Benzoic acid, 4, 4', 4''- (1, 3, 5- triazine- 2, 4, 6- triyltriimino)tris-, tris(2- ethylhexyl) ester; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazine	88122-99-0
PABA	4- aminobenzoic acid	150-13-0
PEG-25 PABA	Benzoic acid, 4-amino-, ethylester, polymer with oxirane	113010-52-9
PENTYL DIMETHYL PABA	amyl dimethyl PABA	14779-78-3
PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2- phenyl-1H-benzimidazole-5-sulphonic acid	27503-81-7
POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR		113783-61-2
TEA-SALICYLATE	Triethanolamine salicylate	2174-16-5
TITANIUM DIOXIDE	Titanium dioxide	13463-67-7
DIGALLOYL TRIOLEATE	Digalloyl trioleate	17048-39-4
ZINC OXIDE	Zinc oxide	1314-13-2
%BISOCTYLTRIAZOL%	2,2'-Methylene-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol]	103597-45-1
%BISIMIDAZYLATE%	1H-Benzimidazole-4,6-disulfonic acid, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-, disodium salt	180898-37-7
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	Benzoic acid, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimethyl-ethyl)amino]carbonyl]phenyl]amino]1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino]bis-, bis(2-ethyl-hexyl)ester	154702-15-5
	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-	155633-54-8
BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE	alpha-(trimethylsilyl)-omega-(trimethylsilyloxy)poly[oxy(dimethyl)silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}-1-methyleneethyl)-silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}prop-1-enyl)silylene]	207574-74-1

Jedes der oben angegebenen Lichtschutzmittel, insbesondere die in der Tabelle 1 als bevorzugt angegebenen Lichtschutzmittel, können in Mischung mit dem erfindungsgemässen UV Absorber verwendet werden. Selbstverständlich können hierzu neben den erfindungsgemässen UV Absorbern auch mehr als eines der zusätzlichen Lichtschutzmittel verwendet werden, wie z.B. zwei, drei, vier, fünf oder sechs, weitere Lichtschutzmittel.

Bevorzugt werden Mischungsverhältnisse von erfindungsgemässen UV Absorbern/weiteren Lichtschutzmitteln von 1:99 bis 99:1, insbesondere 1:95 bis 95:1 und vorzugsweise 10:90 bis 90:10, bezogen auf das Gewicht, verwendet. Von besonderem Interesse sind Mischungsverhältnisse von 20:80 bis 80:20, insbesondere 40:60 bis 60:40 und vorzugsweise ca. 50:50. Solche Mischungen können u.a. zur Verbesserung der Löslichkeit oder zur Erhöhung der UV Absorption eingesetzt werden.

Entsprechende Mischungen können insbesondere vorteilhaft in den folgenden kosmetischen Zubereitung verwendet werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare, vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

Die UV Absorber können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden. Zur Herstellung der mikronisierten UV Absorber können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutz- tensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N-Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO<sub>2</sub>) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind

oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;

- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozeß = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).

Als Mahlapparate zur Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Cetareth-25 oder einem Phospholipid.

Die so erhaltenen mikronisierten UV Absorber haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgröße von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 µm.

Die UV Absorber können auch trocken in Pulverform verwendet werden. Dazu werden die UV Absorber bekannten Mahlverfahren unterzogen wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw.. Diese Pulver haben eine Partikelgröße von 0,1 nm bis 2 µm. Zur Vermeidung von Agglomerationsprozessen können die UV Absorber vor dem Pulverisierungsprozess mit einer oberflächenaktiven Verbindung wie z.B. einem anionischen, nichtionogenen, oder amphoteren Tensid, wie z.B. Phospholipide oder bekannte Polymere, wie PVP, Acrylate usw. überzogen werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten z.B. 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber und mindestens einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten, insbesondere durch Nutzung der Lösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern wie z.B. OMC,



Salicylsäure-isooctylester u.a., erfolgen. Der UV Absorber kann hierbei z.B. ohne weitere Behandlung, oder in mikronisiertem Zustand oder auch als Pulver eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben sein.

Als wasser- und ölhaltige Emulsionen (z.B. W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder – Mikroemulsionen) enthalten diese beispielsweise

0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber,  
 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkomponente,  
 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators,  
 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, an Wasser, und  
 0 bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, weitere kosmetisch verträgliche Hilfsstoffe.

Als Ölkomponenten von ölhaltigen Zusammensetzungen (z.B. Öle, W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder –Mikroemulsionen) kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_3$ - $C_{24}$ -Alkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylen-glycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von  $C_2$ - $C_{12}$ -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und

2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle (wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls), verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonyl-ether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether, n-Hexyl-n-undecylether, Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Von Bedeutung sind ferner Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmo-leinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckabspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Isopropylmyristat, Isononansäure- $C_{16}$ - $C_{18}$ -Alkylester, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat. Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotrideca-

noat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglycol-di-isostearat, Propylenglycol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycoldi-caprylat verwendbare ÖlkompONENTEN dar. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglykol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- und/oder dreiwertige Metallsalze (Erdalkali,  $Al^{3+}$  u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbonsäuren verwendet werden.

Die ÖlkompONENTEN können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

Für die Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Cetareth-20 oder Cetareth-12;
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Isostearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Oleate oder Sorbitan Sesquioleate;
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 1,4, und Glucose als Zuckerkomponente, bevorzugt sind;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 60 Mol, insbesondere 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2 Sesquiiso-

stearate oder Polyglyceryl Dimerate. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate oder Polyglyceryl-2-Diricinoleate;
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl;
- Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol (vgl. DE-A-1165574) und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl-3 Glucose Distearate, Polyglyceryl-3 Glucose Dioleate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicocoyl Pentaerythryl Distearyl Citrate sowie
- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Rizinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei in der Regel um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C12-C18-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind z.B. aus der DE-A-2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_8$ - $C_{18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von

Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden insbesondere solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden insbesondere solche verstanden, die ausser einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Unter den genannten nichtionogenen Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 4 bis 30 EO-Einheiten besonders bevorzugt.

Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, auf die Verwendung von Emulgatoren zu verzichten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Silikonverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellbildner, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acrylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind z.B. Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäurearcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Protein-fettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, zu nennen.

Als Perlglanzwaxse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäure wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder

Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz oder Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxymethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxpropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A-2 252 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® C-17,

Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydrierte Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.



Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage (vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$  entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist (vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxyacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweisszersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Zubereitungen (insbesondere in den Stiftzubereitungen) enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidingluconat. Als besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Triclosan) erwiesen.

Als Antischuppenmittel können z.B. Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereiche, quaternäre Cellulosederivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead Cosm. Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Neben den primären Lichtschutzstoffen können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut bzw. Haare eindringt. Typische Beispiele für solche Antioxidantien sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. -Carotin, -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglycose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, N-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]sulfanilsäure (und deren Salze, wie z.B. die Natriumsalze), Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäss geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe. Ferner seien HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers")-Verbindungen genannt. Der Anteil der Antioxidantien liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV Absorber.

Zur Verbesserung des Fliessverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen.

Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in der Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und/oder synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind z.B. Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Maccis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi,

Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffe sind z.B. Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen z.B. Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylethylsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengestellt sind. Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien, wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und ätherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf.

Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Weiterhin können die kosmetischen Zusammensetzungen als Hilfsmittel Entschäumer, wie Silicone, Strukturanten, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol/Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, -Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$ ,  $N_2$  oder Luft, sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte, Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder -Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat, enthalten.

Als Insekten-Repellentien kommen z.B. N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage; als Selbstbräuner eignet sich z.B. Dihydroxyaceton, Erythrose oder Mischungen aus Dihydroxyaceton und Erythrose.

Erfindungsgemäße kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;

- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger,

Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in verschiedenen Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssige Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für die Haut sind hierbei Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate; ferner Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes. Von besonderem Interesse sind hierbei Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzöle, Sonnenschutzmilch sowie Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für Haare sind hierbei die oben genannten Mittel zur Haarbehandlung, insbesondere Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume sowie Haarsprays. Von besonderem Interesse sind hierbei Haarwaschmittel in Form von Shampoos.

Ein Shampoo hat z.B. die folgende Zusammensetzung: 0,01 bis 5 Gew.-% eines der erfindungsgemässen UV Absorber, 12,0 Gew.-% Natrium-Laureth-2-sulfat, 4,0 Gew.-% Cocamidopropylbetain, 3,0 Gew.-% NaCl und Wasser ad 100%.

Insbesondere können zum Beispiel die folgenden haarkosmetischen Formulierungen verwendet werden:

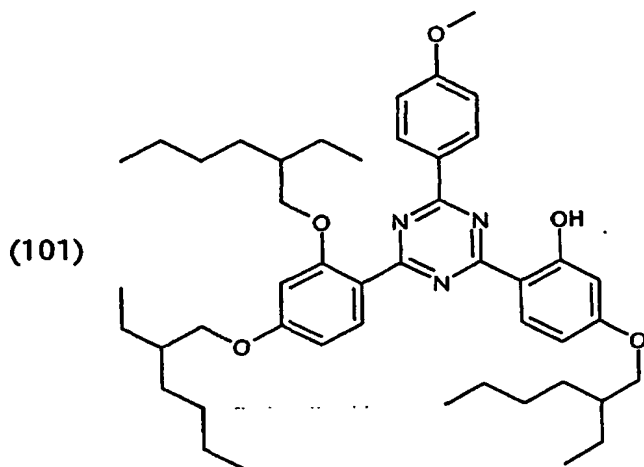
- a<sub>1</sub>) spontan emulgierende Stammformulierung, bestehend aus dem erfindungsgemässen UV Absorber, PEG-6-C<sub>10</sub>-Oxoalkohol und Sorbitanesquioleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- a<sub>2</sub>) spontan emulgierende Stammformulierung bestehend aus dem dem erfindungsgemässen UV Absorber, Tributylcitrat und PEG-20-Sorbitanmonooleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- b) Quatdotierte Lösungen des erfindungsgemässen UV Absorbers in Butyltriglykol und Tributylcitrat;
- c) Mischungen oder Lösungen des erfindungsgemässen UV-Absorbers mit n-Alkylpyrrolidon.

Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat zeichnet sich durch exzellenten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht aus.

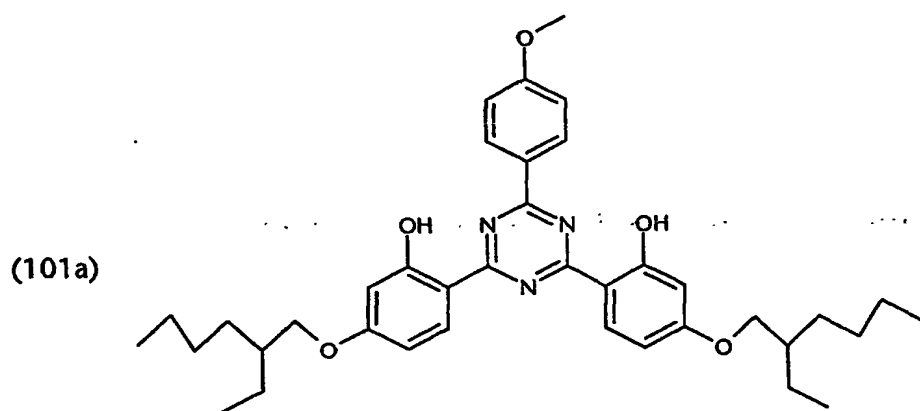
In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den eingesetzten Triazinverivate auf die Reinsubstanz.



Beispiel 1: Herstellung von 2-((2,4-(2-ethyl-hexyloxy)-phenyl))-4-((2-hydroxy-4-(2-ethyl-hexyloxy)-phenyl))-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5)-triazin



In einem Reaktionskolben werden 31.5 g 2,4-Bis-((4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy)-phenyl))-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin der Formel



200 g Dimethylformamid und 13.5 g Natriummethylatlösung (30 %ig ) vorgelegt. Der Kolbeninhalt wird langsam auf die Siedetemperatur von Dimethylformamid (155°C) unter Rühren erhitzt. Dabei wird Methanol aus der Reaktionsmasse ausgekreist. Daraufhin kühlt man den Kolbeninhalt auf 80°C ab und setzt 14.7 g 3-Brommethyl-heptan zu. Die Reaktionsmasse wird während 14 Stunden bei 80°C gerührt. Zur vollständigen Alkylierung werden 5 g 3-Brommethylheptan nachgesetzt und die Reaktion während 6 Stunden bei 80°C fortgesetzt. Die Reaktionsmasse wird mit 1500 ml Wasser und 8 g Ameisensäure versetzt und die organische Phase in ca. 300 ml Toluol aufgenommen. Die Toluollösung wird bei 80°C im Vacuum (0.5 mB) eingedampft (Rückstand 37.4 g).

Die reine Verbindung ( praktisch farblose Kristalle; Fp= 53-55°C ) kann durch eine Kristallisation aus 2-Butanol gewonnen werden.

Diese Verbindung weist eine hervorragende Löslichkeit in

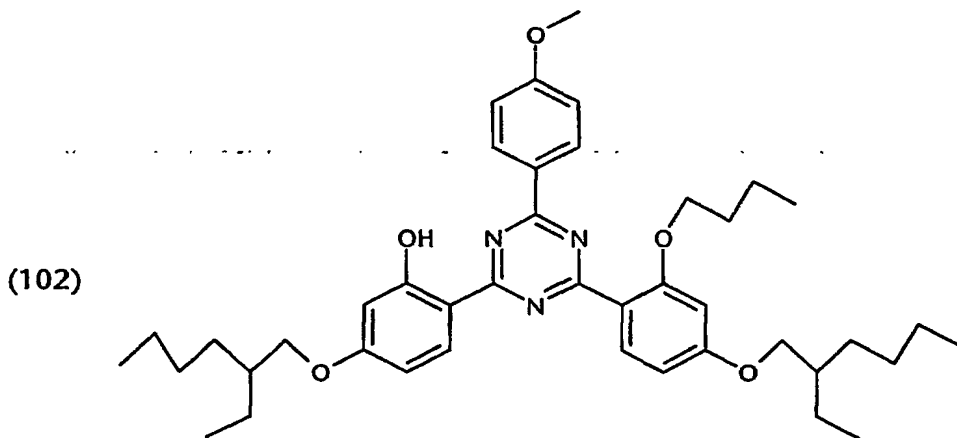
- Glyceryl-trioctanoate > 30 % und
  - Di-C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylmalate > 25 %
- auf.

Spektrale Eigenschaften:

$\lambda_{\text{max}}$	322 nm
$\epsilon$	50443 l/ (mol/cm)
E [1%, 1cm] (in Dioxan)	681,62

#### Beispiel 2.

Analog Beispiel 1 wird die Verbindung (101a) mit Butylbromid (13.9 g) alkyliert. Es werden 34 g der Verbindung der Formel



erhalten.

Analytische Daten:

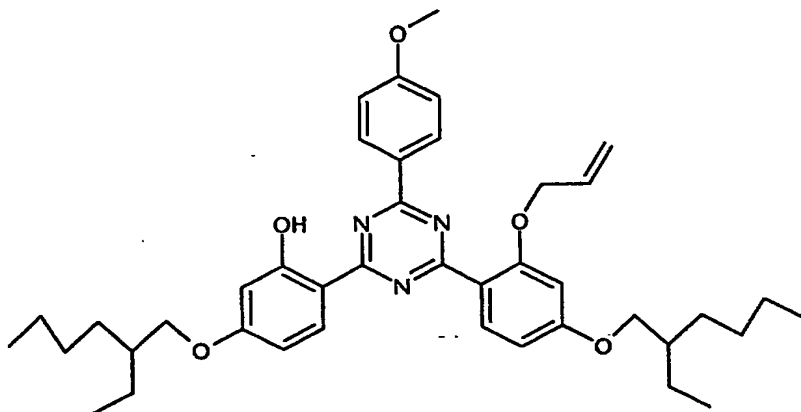
Exp.: C = 74.1 % ; H = 8.7 % ; N = 5.9 %

(Th. C = 73.8 % ; H = 8.4 % ; N = 6.1 % )

**Beispiel 3:**

Die Verbindung der Formel (101a) wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Allylbromid (12 g) alkyliert. Es werden 32 g der Verbindung der Formel

(103)



erhalten.

**Analytische Daten:**

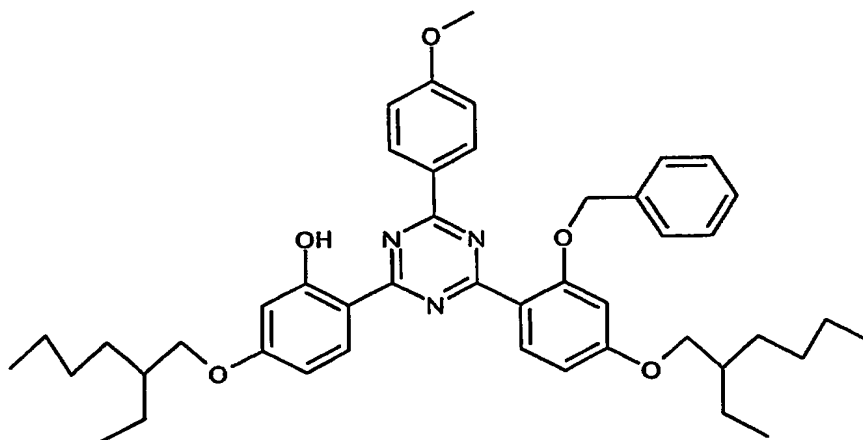
Experimentell: C = 73.8 % ; H = 8.2 % ; N = 5.9 %

(Theorie: C = 73.7 % ; H = 8.0 % ; N = 6.3 % )

**Beispiel 4:**

Bei der Alkylierung der Verbindung der Formel (101a) mit Benzylbromid (10.3 g) gemäss Herstellungsbeispiel 1 werden 35.7 g der Verbindung der Formel

(104)



erhalten.

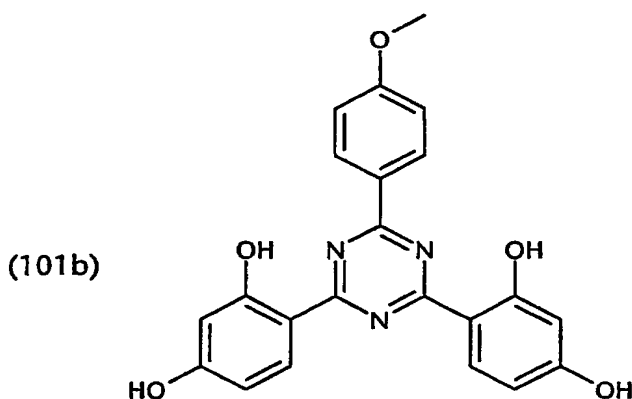
Die Analyse des Rohproduktes ergibt:

C = 75.8 % ; H = 7.99 % ; N = 5.7 %

(Th. C = 75.3 % ; H = 7.7 % ; N = 5.8 % )

#### Beispiel 5:

In einem 500ml Sulfierkolben mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Innenthermometer werden 20,2g (0,05 Mol) 2,4-Bis-(2,4-dihydroxy-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin der Formel



zusammen mit 200ml Methylcellosolve (Merck®) und 8,8g (0,11 Mol) 50%-ige Natronlauge vorgelegt. Man rührt 30 Minuten lang bei 80°C und tropft bei derselben Temperatur 23,2g (0,12 Mol) 3-Brommethyl-heptan, gelöst in 25ml Methylcellosolve, langsam zu. Die Alkylierung lässt sich dünnschichtchromatographisch verfolgen. Nach 8 Stunden Reaktion bei 112-114°C kann das Edukt nicht mehr nachgewiesen werden. Man dampft zur Trockne ein, nimmt in 100ml Toluol/Hexan (7 vol./3 vol.) auf und filtriert vom Ungelösten ab. Zur Reinigung wird über Kieselgel (Säule: Ø=5cm, l=60cm) chromatographiert. Man erhält die Verbindung der Formel (101a) als zähes, leicht gelbes Harz, welches nach einigen Wochen auskristallisiert. Ausbeute: 24,6g (78.4% d.Th.). Die Kristallisation kann durch Zugabe von Impfkristallen beschleunigt werden.

Ausser der bisalkylierten Verbindung der Formel (101a) entstehen bei der Reaktion etwa 1.4 g der trisalkylierten Verbindung der Formel (101). Diese Verbindung kann bei der Säulenchromatographie der Reaktionsmasse als Nebenprodukt abgetrennt werden.

## Applikationsbeispiele

### Anwendungsbeispiele für kosmetischen Lichtschutz

Die Lichtschutzfaktoren wurden bestimmt gemäss der Methode von Diffey und Robson, J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127 - 133 (1989) mit einem SPF-Analysator (Optometrix, SPF 290).

Zur Bestimmung der Photostabilitäten werden die Filtersubstanzen in Ethanol gelöst ( $c = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) und in einer Quartz-Küvette unter Rühren mit einer Metallhalogenidlampe (Macam) bestrahlt ( $I_{\text{UVB}} = 0,4 - 8,0 \text{ mW/cm}^2$ ). Zur Umrechnung auf das Sonnenspektrum (CIE D65-Normtageslicht, normiert auf  $I_{\text{UVB}} = 0,127 \text{ mW/cm}^2$ ) wird das Integral über die Produkte der wellenlängenaufgelösten Lampenintensität mit den entsprechenden Absorptionswerten des jeweiligen UV-Absorbers zwischen 290 und 400 nm berechnet und durch das Integral über die Produkte der D65-Lichtintensitäten mit den entsprechenden Absorptionswerten des jeweiligen UV-Absorbers im Bereich zwischen 290 und 400 nm dividiert. Mit diesem Faktor wird die Halbwertszeit für den Abbau unter Bestrahlung mit der Metallhalogenidlampe multipliziert, um die entsprechende Halbwertszeit unter Sonneneinstrahlung zu erhalten. Die Halbwertszeit für den Photoabbau unter Lampeneinstrahlung wird über UV-spektroskopische Messung der Extinktion bei der Wellenlänge der Maximalabsorption und anschliessenden Exponentialfit bestimmt. Mit dem beschriebenen Verfahren erhält man also die Halbwertszeiten für den Photoabbau im D65-Licht.

Beispiel 3: o/w-Emulsion mit der Verbindungen der Formeln (101), (103) und (106)(A):

UV-Absorbergemisch, bestehend aus 95 Gew.-% der Verbindung der Formel (101a) und 5 Gew.-% der Verbindung der Formel (101)	3 g
Sesamöl	10 g
Glycerylstearat	4 g
Stearinsäure	1 g
Cetylalkohol	0,5 g
Polysorbat 20	0,2 g

(B):

Propylenglykol	4 g
Propylparaben	0,05 g
Methylparaben	0,15
Triethanolamin	0,1 g
Carbomer 934	0,1 g
Wasser	ad 100 ml

Herstellung der EmulsionPhase (A):

Zunächst wird das UV-Absorbergemisch in Sesamöl gelöst. Die anderen Komponenten von (A) werden dazugegeben und zusammengeschmolzen.

Phase (B):

Propylparaben und Methylparaben werden im Propylenglykol gelöst. Danach werden 60ml Wasser zugegeben, auf 70°C erhitzt und Carbomer 934 darin emulgiert.

Emulsion:

(A) wird langsam unter starkem mechanischem Energieeintrag zu B gegeben. Das Volumen wird durch Zugabe von Wasser auf 100 ml eingestellt.

Die ermittelten Sonnenschutzfaktoren und Photostabilitäten sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

<u>Tabelle 2:</u>	<u>Konzentration</u>	<u>Sonnenschutzfaktor*)</u>	<u>Photostabilität*)</u> <u>[h]</u>
UV-Absorbergemisch, bestehend aus 95 Gew.-% der Verbindung der Formel (101a) und 5 Gew.-% der Verbindung der Formel (101)	3%	9,1	1500

\*) nach Diffey und Robson

\*\*) als Halbwertszeit des Photoabbaus im D65-Licht in ethanolischer Lösung

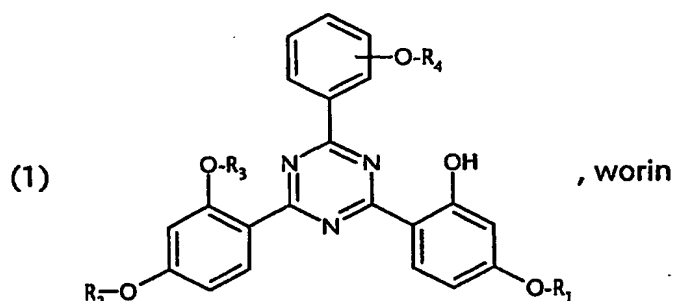
Der Sonnenschutzfaktor kann mit der UV-Absorber-Konzentration variiert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Wirksubstanzgemisch eine hohe Photostabilität aufweist und schon mit niedriger Konzentration ein guter Sonnenschutzfaktor erzielt werden kann.

Patentansprüche

## 1. UV-Absorber-Zusammensetzung, enthaltend

(a) 1 bis 99 Gew.-% der Hydroxyphenyltriazinverbindung der Formel



$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{10}$ -Allyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;  
 $R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und

(b) 99 bis 1 Gew.-% eines weiteren UV-Absorbers, ausgewählt aus der Gruppe der (b<sub>1</sub>) Hydroxyphenyltriazine, die sich von der Komponente (a) unterscheiden, (b<sub>2</sub>) Benztriazole, (b<sub>3</sub>) Dibenzoylmethanderivate und (b<sub>4</sub>) Campherderivate.

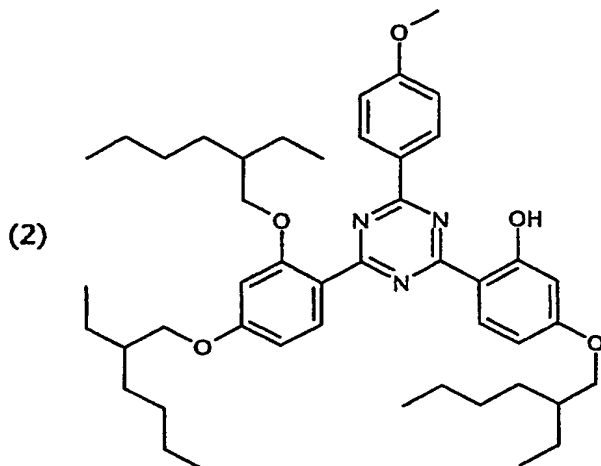
2. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 95 % der Komponente (a) und 95 bis 5 % der Komponente (b) enthält.

3. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander,  $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl; bedeuten.

4. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die gleiche Bedeutung haben.

5. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) der Formel





entspricht.

6. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1)

$R_1$  und  $R_2$   $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl;

$R_3$   $C_2$ - $C_{12}$  Alkenyl; und

$R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

7. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1)

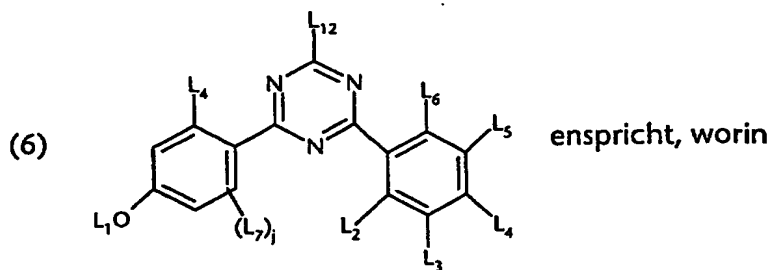
$R_1$  und  $R_2$   $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl;

$R_3$  Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; und

$R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

8. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>1</sub>) dem UV-Absorbers der Formel



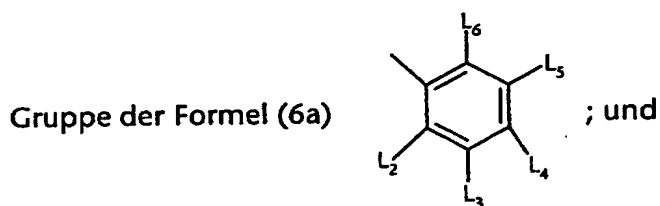
$L_1$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;

$L_2$  und  $L_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Halomethyl;

$L_3$ ,  $L_5$  und  $L_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy,  $OL_1$ , Halogen,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Halomethyl;

$L_4$  Wasserstoff, Hydroxy,  $-OL_1$ , Halogen,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Phenyl, oder Halomethyl;

$L_{12}$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $OL_1$  oder, vorzugsweise, eine



$j = 0, 1, 2$  oder  $3$ ,  
bedeuten.

9. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass



bedeutet und

$L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$  und  $L_6$  die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben.

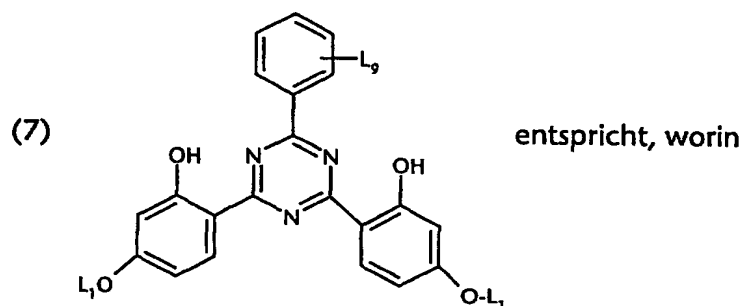
10. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

$L_1$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl; oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;

$L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ , und  $L_7$  Wasserstoff bedeuten; und

$L_4$  und  $L_6$  die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben;

11. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyphenyltriazinverbindung entsprechend Komponente (b<sub>1</sub>) der Formel



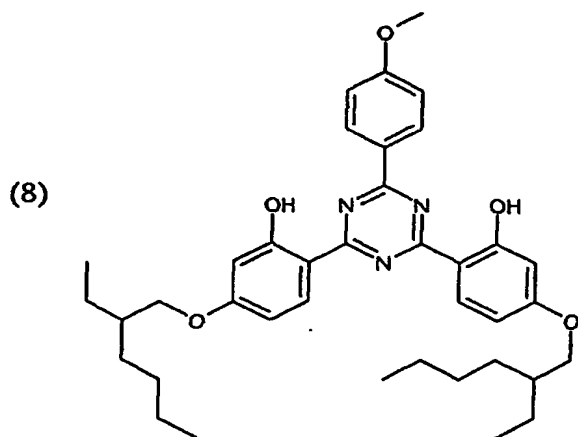
$L_1$   $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl; und

$L_9$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy; bedeuten.

10. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass

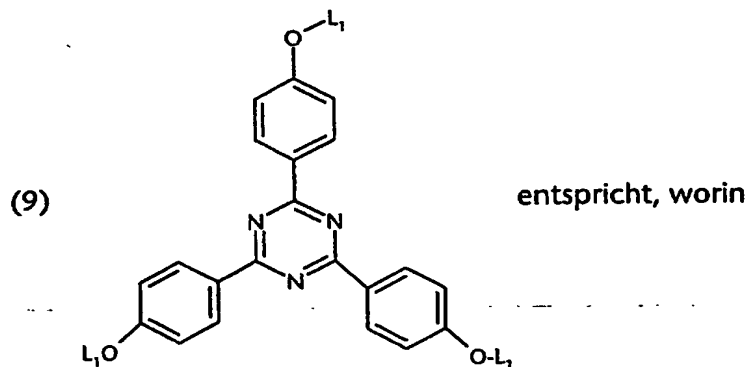
$L_1$   $C_5$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet.

11. UV-Absorber-Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyphenyltriazinverbindung entsprechend Komponente (b<sub>1</sub>) der Formel



entspricht.

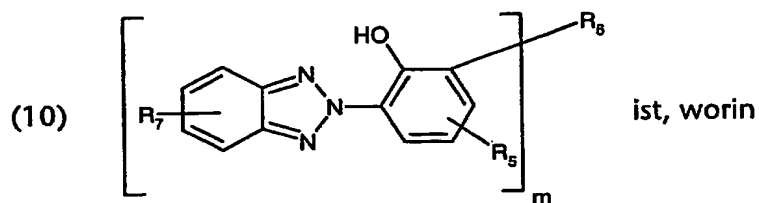
12. UV-Absorber-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyphenyltriazinverbindung entsprechend Komponente (b<sub>1</sub>) der Formel



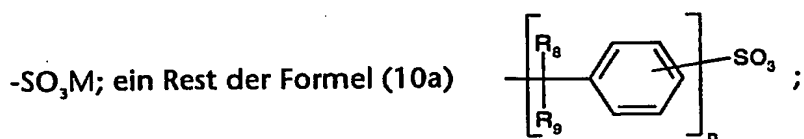
L<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl  
bedeutet.

13. UV-Absorberzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
L<sub>1</sub> Methyl  
bedeutet.

14. UV-Absorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>2</sub>) eine Benztriazolverbindung der Formel



R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxycarbonyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl; Aralkyl;



R<sub>7</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy; Halogen, vorzugsweise Cl; oder Hydroxy;

R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl;

m 1 oder 2;

n 0 oder 1;

wenn m = 1 bedeutet, ist

$R_6$  Wasserstoff; nicht substituiertes oder phenyl-substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl;  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl;

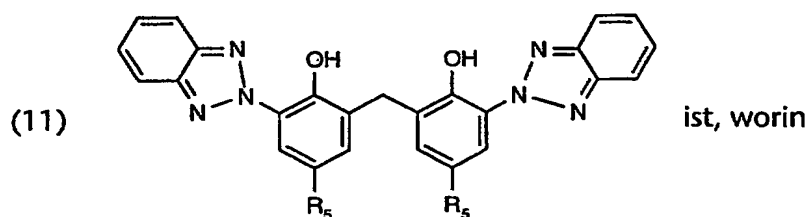
wenn m = 2 bedeutet, ist

$R_6$  die direkte Bindung;  $-(CH_2)_p$ -; und

p 1 bis 3;

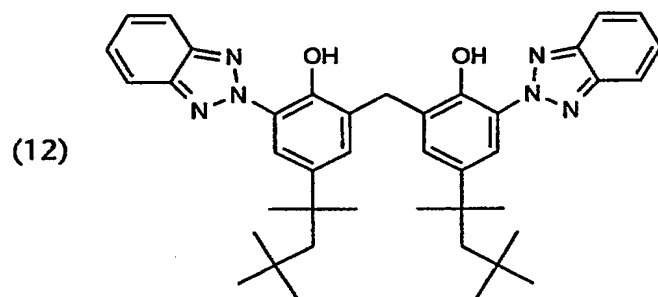
bedeuten.

15. UV-Absorberzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>2</sub>) eine Benzotriazolverbindung der Formel



$R_5$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl bedeutet.

16. UV-Absorberzusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>2</sub>) eine Benzotriazolverbindung der Formel



ist.

17. UV-Absorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>3</sub>) 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion oder Butylmethoxydibenzoylmethan ist.

18. UV-Absorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b<sub>4</sub>) ein Campherderivat ist.

19. Verwendung der Verbindung der Formel (1) als UV-Absorber.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) als Lichtschutzmittel für die menschliche Haut und Haare verwendet wird.

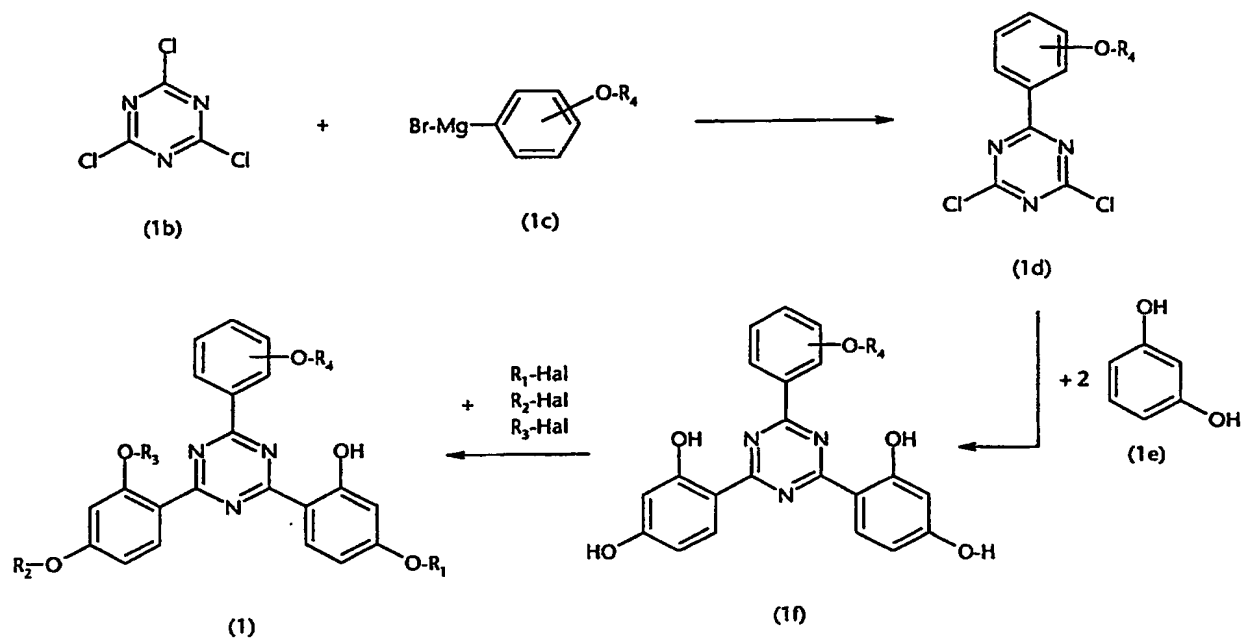
21. Kosmetische Formulierung, enthaltend eine Verbindung der Formel (1).

22. Kosmetische Formulierung, enthaltend eine UV-Absorberzusammensetzung nach Anspruch 1.

23. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Substanzen enthält, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren.

24. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man die Phenylmagnesiumbromidverbindung der Formel (1c) in einer Grignardreaktion mit Cyanurchlorid (Formel (1b)) zur Dichlortriazinverbindung der Formel (1d) umsetzt, die Resorcingruppen durch Friedel-Crafts-Acylierung von Resorcin (Formel (1e)) in Gegenwart einer Lewis-Säure einführt, und die freien p- bzw. o-ständigen Hydroxylgruppen der Verbindung der Formel (1f), je nach Bedeutung der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> durch Alkylierung zur

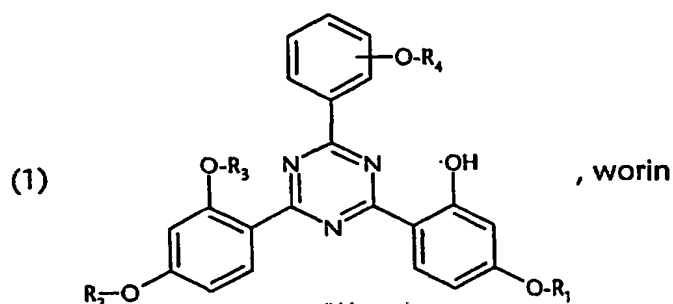
Verbindung der Formel (1) verethert, nach folgendem Schema:



### Zusammenfassung

Beschrieben werden UV-Absorberzusammensetzungen, enthaltend

(a) 1 bis 99 Gew.-% der Hydroxyphenyltriazinverbindung der Formel



$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{10}$ -Allyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

$R_4$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und

(b) 99 bis 1 Gew.-% eines weiteren UV-Absorbers, ausgewählt aus der Gruppe der (b<sub>1</sub>) Hydroxyphenyltriazine, die sich von der Komponente (a) unterscheiden, (b<sub>2</sub>) Benztriazole, (b<sub>3</sub>) Dibenzoylmethanderivate und (b<sub>4</sub>) Campherderivate.

Die Zusammensetzungen eignen sich als UV-Filter in kosmetischen Zusammensetzungen.